

微弧氧化在提高镁合金耐蚀性上的应用

Application of Micro-arc Oxidation in Improving Corrosion Resistance of Magnesium Alloys

张荣发, 单大勇, 陈荣石, 韩恩厚

(中国科学院 金属研究所 材料环境腐蚀试验研究中心, 沈阳 110016)
ZHANG Rong-fa, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, HAN En-hou
(Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要: 开发了一种微弧氧化工艺, 电化学极化技术和盐雾实验表明用该工艺得到的氧化膜具有较好的耐蚀性。并用这种工艺, 开展了汽车轮毂和摩托车零部件微弧氧化的研究, 为该项技术在工业上的应用打下基础。微弧氧化后, 氧化膜均匀、致密地生长在工件表面。氧化膜颜色为白色, 外观美丽。

关键词: 镁合金; 腐蚀与防护; 微弧氧化; 应用

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)06-0061-04

Abstract: A new process of micro-arc oxidation was developed and it could improve the corrosion resistance of magnesium alloys considerably according to potendynamic polarization curves and salt spray test. In addition, micro-arc anodization of wheels and motor parts were studied in the process in order to lay foundations for industrial use of the technology. Anodic coating is compact and uniform on the surface of samples after anodization. The colour of anodic coating is white and beautiful.

Key words: magnesium alloy; corrosion and protection; micro-arc anodization; application

镁是一种储量十分丰富的元素, 在地壳中占第八位^[1], 仅死海的镁资源就能提供人类使用 22000 年^[2]。中国镁资源丰富, 居世界首位, 已探明的储量在 40 亿吨以上, 符合炼镁要求的Ⅰ、Ⅱ级矿占近 80%^[3]。镁合金具有很好的特性, 如密度小、比强度高、弹性模量小、刚性好等, 在汽车、摩托车、电子产品和航空航天领域具有很好的应用潜力。随着能源紧缺、环境污染问题的日益突出, 全世界的汽车制造厂正面临降低排放量和节约能源的压力。汽车制造商正在采取措施减轻汽车的重量, 一方面是来自政府的命令, 另一方面是市场对更加省油汽车的需求^[4]。车重每降低 100kg, 油耗可减少 $7 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{km}^{-1}$ ^[5]; 汽车自重减轻 10%, 燃油效率可提高 5.5%, 所以镁合金是汽车轻量化的必然选择^[6-8]。例如, 福特汽车公司于 1998 年推出的轻质概念车 P2000 采用了 3.1kg 的压铸 Mg 合金轮毂, 比钢板冲压轮毂轻 5 kg, 其目标是力争 2000 年后中型车油耗小于 $0.03 \text{ L} \cdot \text{km}^{-1}$ ^[6]; 当今的时尚名车法拉利 998 款 F355 共有的 6 种车型 Berlinetta(coupe), GTS(targa)和 Spider(convertible), 以及它们各自的一级方程式赛车都采用了 5 孔 18 英寸的镁合金轮毂^[9]。由于汽车轮毂常年在室外服役, 在马路上行驶时 would

触到一些腐蚀性的物质, 如冬季用来除冰雪的融雪剂具有强烈的腐蚀性, 因此镁合金汽车轮毂的防护是一项很艰巨的工作。微弧氧化能大幅度提高镁合金的耐蚀性^[10], 另外阳极氧化膜还具有与基体金属结合力强、电绝缘性好、光学性能优良、耐磨损等优点, 是一种很有前途的镁合金表面处理技术。

本课题组在国家 863 和自然科学基金项目的资助下, 设计并制作了能提供多种波形(恒流、单脉冲、双脉冲以及多个脉冲叠加)的阳极氧化设备, 对镁合金的微弧氧化进行了深入的研究。开发了一种微弧氧化工艺并申请了国家发明专利^[11], 并在这一工艺中, 开展了镁合金汽车轮毂及其它工件的微弧氧化研究, 为该项技术在工业上的应用打下基础。

1 实验材料和方法

实验所用的镁合金为模铸的 AZ91HP, 使用 ICP 方法分析其化学成分(质量分数/%)为: Al 8.93, Zn 0.47, Mn 0.22, Si 0.03, Cu 0.002, Ni 0.001, Fe 0.001。

实验样品用 180~1000# 的水砂纸由粗到细依次

打磨,然后在蒸馏水中清洗,最后用丙酮擦洗并在空气中干燥后置入干燥器中待用。

采用的微弧氧化电源,其特点为:正、负脉冲频率同步调节,调节范围 100~1000Hz。正、负脉冲的脉冲宽度可在一定范围内分别单独调节,脉冲占空比 10%~80% 连续可调(在同一个周期内正负各 5%~40%),正、负脉冲电源可同时独立给定。利用正交实验研究了电参数对镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响,找出了最佳工艺条件^[12]:单脉冲电流,频率 600Hz,占空比 15%,终电压 440V,电流密度 20mA·cm⁻²。

氧化样品的耐蚀性评价采用动电位极化和盐雾实验两种方法。动电位极化测试采用三电极体系:试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,使用 Solartron 电化学设备。测试动电位极化曲线的参数为:初始延迟 300s,扫描速度 2.0mV·s⁻¹,扫描范围自低于自腐蚀电位 0.25V 至电流密度急剧增大。使用 YWXQ 型盐雾实验箱,对氧化样品进行连

续喷雾实验。腐蚀介质为 5% NaCl 水溶液,用 NaOH 或盐酸调节 pH=7。试样为 50mm×60mm×10mm 长方体,采用 793-A 硅酮耐候密封胶封样,留出试样面积 50mm×60mm,除测试面以外的其它各面用 793-A 硅酮耐候密封胶密封,被测试面与垂直方向成 25°。盐雾实验方法和氧化样品盐雾实验后的评级标准见 ASTM B117-95^[13]和 ASTM B537-70^[14]。氧化样品经喷金后,采用 XL30FEG ESEM 型环境扫描电子显微镜进行表面形貌观察。

2 实验结果

2.1 氧化样品的表面形貌

图 1a 和图 1b 为氧化膜的表面和截面形貌。可以看出氧化膜呈陶瓷状,表面多孔,孔的直径为 6 μm。从截面图可以看出,氧化膜上存在小孔,但它们并没有贯穿到基体,氧化膜的厚度为 20 μm。

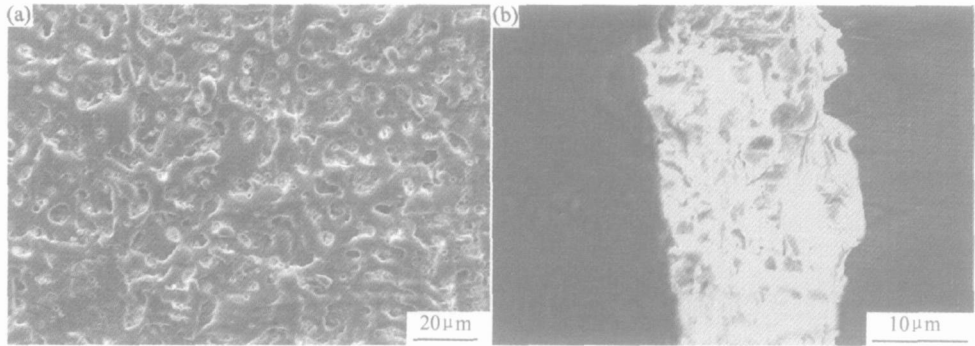


图1 氧化样品的表面形貌(a)和截面形貌(b)
Fig. 1 Surface (a) and cross-section (b) morphologies of anodized sample

2.2 氧化样品的耐蚀性

基体和氧化样品的极化曲线见图 2。氧化样品的自腐蚀电流密度 i_{corr} 比基体减少两个数量级,表明氧化样品的耐蚀性得到了提高。另外,与基体相比,氧化样品的自腐蚀电位 E_{corr} 提高 120mV。

氧化样品盐雾 336h 后的照片见图 3。很明显,盐雾 336h 后,样品表面几乎没有产生腐蚀点,按照 ASTM B537-70 标准评级可以达到 9 级,表明该工艺具有较好的耐蚀性。

3 微弧氧化工件的装置及工艺步骤

由于镁合金工件在压铸成型、机加工、运输等过程中有脱模剂、机加油和其它油污吸附于工件表面;同时镁的化学性质非常活泼,工件在空气中极易被氧化形成氧化膜。为了除去油污和表面氧化层,得到均匀的微弧氧化膜,采用以下工艺:碱洗 浸蚀 水洗 微弧

氧化。电解液放入不锈钢槽中(兼作为阴极),工件与阳极之间由铜杆连接,而工件与铜杆连接时用聚四氟塑料绝缘封装。由于工件在氧化过程中,产生的火花会放热,使溶液温度升高。为了保证氧化顺利进行,因

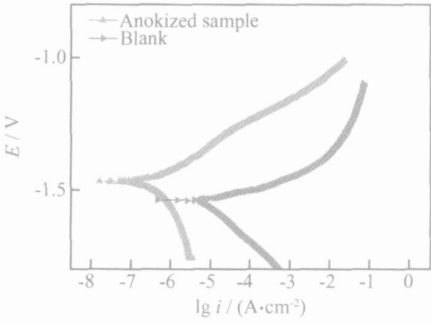


图2 微弧氧化样品和基体的动电位极化曲线
Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of anodized sample and blank

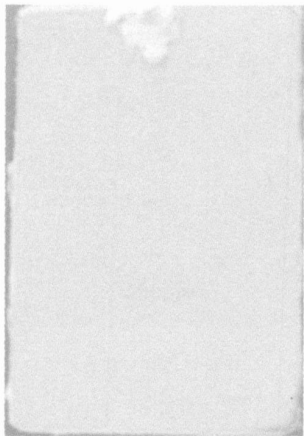


图 3 氧化的 AZ91HP 盐雾 336h 后的照片
Fig. 3 Pictures of anodized AZ91HP after 336 h salt spray test

此还须有搅拌、冷却设备和循环泵以保持溶液温度不会升到很高导致氧化无法完成,具体装置见图 4。



图 4 微弧氧化工件的装置
Fig. 4 Equipment for anodizing samples

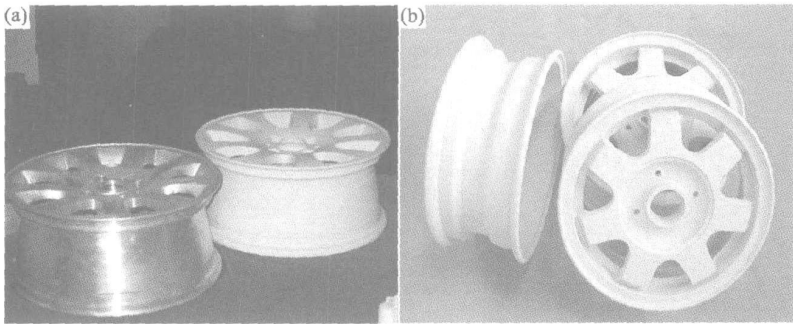


图 6 汽车轮毂氧化后的照片 (a) 中华汽车轮毂氧化前、后; (b) 微型车轮毂氧化后
Fig. 6 Pictures of anodized wheels (a) wheels of Zhonghua before and after anodization; (b) wheels of minitype car after anodization

4.2 摩托车零部件的氧化
近年来,摩托车上零部件使用镁合金成为研究比

4 微弧氧化技术的应用

4.1 汽车轮毂的氧化

本研究氧化了两种类型的汽车轮毂,一种是家用微型车轮毂,其表面积约为 0.18m^2 ;另一种轮毂是中华汽车轮毂,材质是 ZM-5,采用砂模铸造,直径为 43cm,表面积约为 0.76m^2 。

氧化轮毂时,当工作电压达到 350 V,工件上可发现游动的火花,主要沿着轮毂的边缘移动。火花移动以后,其上面有大量的气体析出。有时一个游动的弧变成两个,沿不同的方向继续移动;也可能两个向同一方向移动的弧,相遇后合并成一个,游动的速度大约为 0.6cm s^{-1} ,见图 5 上的 A 点。

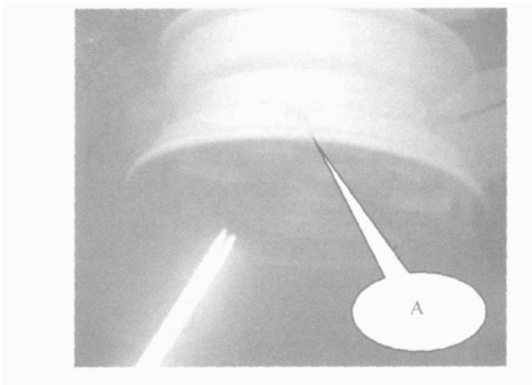


图 5 轮毂氧化时表面出现的移动火花
Fig. 5 Appearance of moving sparks on the surface of the wheel during anodization

中华汽车轮毂和家用微型车轮毂氧化前、后的照片见图 6。微弧氧化后,氧化膜均匀、致密地生长在轮毂表面。氧化膜颜色为白色,外观美丽。

较多的领域。本研究微弧氧化并涂漆后的摩托车零部件见图 7。

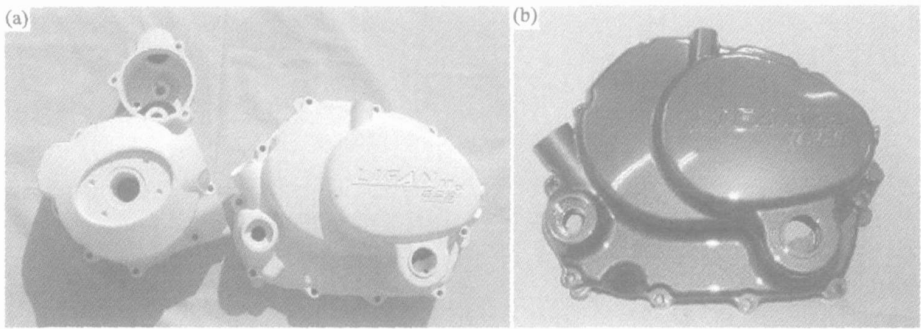


图 7 微弧氧化以及氧化并涂漆后的摩托车零件照片 (a)微弧氧化后的零件; (b)微弧氧化并涂漆后的零件

Fig.7 Pictures of micro-arc anodized and anodized, then painted motor parts
(a) micro-arc anodized parts; (b) anodized and then painted part

5 结论

用自行开发的微弧氧化工艺,氧化了汽车轮毂和其它一些工件,氧化后的样品为白色,外观漂亮,氧化膜致密,具有良好的耐蚀性。

参考文献

[1] 陈振华,严红革,陈吉华,等. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
[2] FROES F H, ELIEZER D, AGHION E. The science, technology, and applications of magnesium [J]. JOM, 1998: 5(9): 30-34.
[3] 胡庆福. 镁化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
[4] FU NATANI K. Emerging technology in surface modification of light metals [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 264-272.
[5] 邱庆荣,孙宝德,周尧和. 铝合金铸件在汽车上的应用[J]. 铸造, 1998, (1): 46-49.
[6] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-685.
[7] LUO A, RENAUD J, NAKATSUGAWA I, et al. Magnesium

casting for automotive applications [J]. JOM, 1995, 47(7): 28-31.
[8] BROWN R E. 53rd annual world magnesium conference [J]. Light Metal Age, 1996, 8: 50-60.
[9] 刘正,张奎,曾小勤,等. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
[10] 蒋百灵,吴国建,张淑芬,等. 镁合金氧化陶瓷层生长过程及微观结构研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 5-7.
[11] 张荣发,单大勇,韩恩厚. 一种耐蚀性镁合金微弧氧化电解液及其微弧氧化方法[P]. 中国专利: 200410100410. X, 2004-12-20.
[12] 张荣发. 镁合金阳极氧化与电偶腐蚀的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2005. 52-79.
[13] B117-95, Standard Practice for Operating Salt Spray (fog) Apparatus[S]. Pennsylvania: ASTM, 1996.
[14] B537-70, Standard Practice for Rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure[S]. Pennsylvania: ASTM, 1997.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574086)

收稿日期: 2006-01-16; 修订日期: 2006-04-06

作者简介: 张荣发(1965-),男,博士,现从事镁合金腐蚀与防护的研究,联系地址: 中国科学院金属研究所,单大勇转(110016)。

(上接第 30 页)

[7] ASTM E647-93, Standard Test Method for Constant Load Amplitude Fatigue Crack Growth Rates above 10^{-8} m/cycle[S].
[8] GB6398-86, 金属材料疲劳裂纹扩展速率实验方法[S].
[9] 黎秀秀,吴静贞. 16Ni10Co14Cr2Mo 钢疲劳裂纹扩展特性[J]. 物理测试, 1995, (2): 32-37.
[10] 焦成革,侯淑娥,李玉春. 7075T73510 合金断裂韧性和疲劳裂纹

扩展[J]. 材料研究学报, 1994, (8): 35-39.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(G1999065005)

收稿日期: 2006-10-20; 修订日期: 2006-12-24

作者简介: 金晓鸥(1962-),女,硕士,副教授,主要从事材料可靠性模拟研究,联系地址: 哈尔滨市学府路 209 号黑龙江大学建筑工程学院(150086)。